

03984099

DEVICE FOR PRODUCING FLUORITE EXCELLENT IN EXCIMER RESISTANCE

PUB. NO.: 04-349199 [JP 4349199 A]  
PUBLISHED: December 03, 1992 (19921203)  
INVENTOR(s): SATO EIJI  
APPLICANT(s): NIKON CORP [000411] (A Japanese Company or Corporation), JP  
(Japan)  
APPL. NO.: 03-118451 [JP 91118451]  
FILED: May 23, 1991 (19910523)

ABSTRACT

PURPOSE: To improve the excimer resistance of fluorite to be produced (the transmittance is not lowered or slightly lowered even if the fluorite is irradiated with an excimer laser beam for a long time).

CONSTITUTION: A crucible-lowering fluorite producing device (A) consists of a furnace main body 7 forming a furnace chamber 7a and a side-face heater 5 arranged in the furnace chamber, and a device (B) consists of a furnace main body 7, a heat insulating plate 10 for vertically dividing the furnace chamber into a high-temperature furnace chamber 7b and a low-temperature furnace chamber 7c, a first side-face heater 5b arranged in the high-temperature furnace chamber 7a and a second side-face heater 5c arranged in the low-temperature furnace chamber 7c. In both devices, a bottom heater 11 is provided at the lower part of the furnace chamber 7a or low-temperature furnace chamber 7c.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

### (11)特許出願公開番号

特開平4-349199

(43) 公開日 平成4年(1992)12月3日

(S1) Int.Cl.<sup>1</sup>  
C 30 B 29/12  
11/00

識別記号 厅内整理番号  
7821-4G  
Z 9151-4G

FIG

技術表示箇所

### 審査請求 未請求 請求項の数?(全 7 頁)

(21) 出頭番号 特願平3-118151

(22)出願日 平成3年(1991)5月23日

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区九の内3丁目2番3号

(72)発明者 佐藤 朱治

神奈川県相模原市西区麻溝台1丁目10番1号

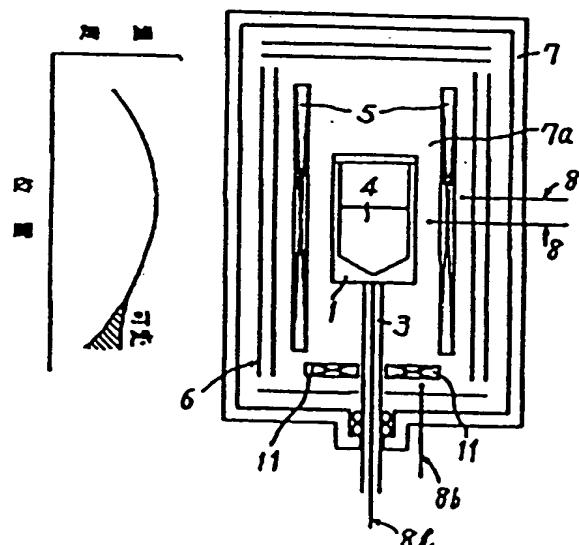
株式会社ニコン相模原製作所内

(5-1) 【発明の名様】耐エキシマ性に優れた微粒の酸化鉄等

(57) [要約]

【目的】製造される鑿石の耐エキシマ性（エキシマレーザー光を長時間照射しても、透過率の低下がないか又は少ない）を向上させる。

【構成】 坂室(7a)を形成する坂本体(7)及び坂室(7)内に配置された側面ヒータ(5)からなる。萤石の「るつぼ降下法」製造装置(A)又は坂室を形成する坂本体(7)、該坂室を高温側坂室(7b)と低温側坂室(7c)とに沿直方向に2室に分離する断熱板(10)、該高温側坂室(7a)内に配置された第1の側面ヒーター(5b)、及び該低温側坂室(7c)内に配置された第2の側面ヒーター(5c)からなる同装置(B)において、坂室(7a)又は低温側坂室(7c)の下部に底部ヒーター(11)を付加したことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 廉室を形成する炉本体及び炉室内に配置された側面ヒーターからなる、蛍石の「るつぼ降下法」製造装置において、前記炉室の下部に底部ヒーターを附加したことを特徴とする装置。

【請求項2】 炉室を形成する炉本体、該炉室を高温側炉室と低温側炉室とに鉛直方向に2室に分離する断熱板、該高温側炉室内に配置された第1の側面ヒーター、及び該低温側炉室内に配置された第2の側面ヒーターからなる、蛍石の「るつぼ降下法」製造装置において、前記低温側炉室の下部に底部ヒーターを附加したことを特徴とする装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐エキシマ性に優れた蛍石を製造することができる「るつぼ降下法」製造装置に関するものである。本発明の製造装置により製造された蛍石は、エキシマレーザーステッパーの光学系の外、例えば、レーザー発振装置、レーザーCVD装置、レーザー核融合装置などの光学系に使用される構成要素、例えばレンズ、窓材、プリズムなどに有用である。

## 【0002】

【従来の技術】 本発明は、上記利用分野のなかでも、主としてエキシマレーザーステッパーの光学系用蛍石の製造装置に関するものである。近年、ウエハ上に累積回路パターンを描画するリソグラフィー技術が急速に発展している。累積回路の高集成化の要求は高まるばかりであり、その実現のためにはステッパー投影レンズの解像力を上げてやる必要がある。投影レンズの解像力は、使用する光の波長と、投影レンズのNA(開口数)とに支配され、解像力を上げるために、使用する光の波長をより短くし、投影レンズのNAをより大きく(大口径化)してやればよい。

【0003】 ステッパーに使用する波長は、すでに8線(波長436nm)、1線(波長365nm)と進んできており、現在は1線ステッパーの全盛である。この波長域までは、光学系に光学ガラスを使用することが可能であったが、さらに波長の短いKrFエキシマレーザー光(波長248nm)、ArFエキシマレーザー光(波長193nm)などになると、光学系に光学ガラスを使用するのはその透過率からいってもやや不可能である。

【0004】 このため、エキシマレーザーステッパーの光学系には石英ガラス又は蛍石(フッ化カルシウムCaF<sub>2</sub>の結晶)を使用するのが一般的となっている。しかし、蛍石と言えどもエキシマレーザーのような光子エネルギーの高い光を長時間照射すると、その透過率が低下していき、熱吸収によるレンズ自体の温度上昇が原因となって、ステッパー投影レンズの解像力が低下する。これは、レーザー照射によってたたき出された電子が、結

晶中の格子欠陥、主にフッ素イオンが欠如して正に帯電している部分に捕獲され着色中心を生じるためである。このような結果に至らない性質が「耐エキシマ性」と呼ばれる。近年、この「耐エキシマ性」が蛍石に対し強く求められている。である。

【0005】 従来、蛍石は、「つば降下法(ブリッジマン法又はストックバーガー法と呼ばれる)」で製造されており、その製造装置(炉)は、「るつぼ降下法」製造装置と呼ばれる。この装置には、図4に示す1室タイプ及び図5に示す2室タイプ(米国特許第2,214,976参照)がある。

【0006】 第4図は、1室タイプの蛍石製造装置の一例を示す概略垂直断面図である。この装置(炉)は、主として、炉室(7a)を形成する炉本体(7)と炉室内に配置されたグラファイト製の側面ヒーター(5)とからなる。炉本体(7)は、一般に水冷されたステンレス製缶体からなる。缶体は二重円筒形であり、内部を水が循環できる構造のものが多い。炉本体(7)の底を貫いて、るつぼ支持棒(3)の上部が炉室(7a)に存在する。この支持棒(3)の上端に「るつぼ(1)」が取り付けられる。

【0007】 紫外ないし真空紫外域に使用される蛍石の場合、原料に天然蛍石をそのまま使うことは稀で、化学合成で作られた高純度原料を使用するのが一般的である。原料は粉末の形で使用してもよいが、高比重の關係から熔融したときの自滅りが激しいので、カレットを使用するのが一般的である。カレットは、上記の高純度原料粉末を一度熔融して得られた塊を粉碎して得られる。炉の中に原料(PbF<sub>2</sub>などの微量のフッ素化剤を添加する)を充填した「るつぼ(1)」を置き、炉内を10<sup>-3</sup>~10<sup>-4</sup>Torr程度の真空に保つ。次に炉温を蛍石の融点以上、通常1390~1450℃にまで上げ原料を熔融する。炉温の変動を極力防止するため、ヒーター(5)の出力制御は定電力制御か、又は高精度なPID制御にする。このとき、炉の中心線に沿った温度分布は、図4左側に示す通り、緩やかな山型となる。結晶成長させるときは、0.1~5mm/Hくらいの速度で「るつぼ(1)」を降下させ(場合によっては回転させながら降下させる)、「るつぼ(1)」の下部の方から結晶化させていく。融液最上端まで結晶化したところで結晶成長は終了し、そのまま炉内で結晶(インゴットと呼ぶ)が割れないよう簡単な徐冷を行う。炉温が常温まで下がったところで、インゴットを炉から取り出しが、このままでは残渣が大きいため、アニールを行って除渣する。得られた蛍石は、この後、目的の製品別に適当な大きさに加工される。なお、炉内の温度分布を調整可能にするため、図5に示す2室タイプが開発された。1室タイプでは炉の中心線に沿った温度分布は、図4左側に示す1つ山型である。それに対して、2室タイプでは、温度分布は、図5左側に示す2つ山型である。

【0008】 本発明は、上記利用分野のなかでも、主としてエキシマレーザーステッパーの光学系用蛍石の製造装置に関するものである。近年、ウエハ上に累積回路パターンを描画するリソグラフィー技術が急速に発展している。累積回路の高集成化の要求は高まるばかりであり、その実現のためにはステッパー投影レンズの解像力を上げてやる必要がある。投影レンズの解像力は、使用する光の波長と、投影レンズのNA(開口数)とに支配され、解像力を上げるために、使用する光の波長をより短くし、投影レンズのNAをより大きく(大口径化)してやればよい。

【0009】 ステッパーに使用する波長は、すでに8線(波長436nm)、1線(波長365nm)と進んできており、現在は1線ステッパーの全盛である。この波長域までは、光学系に光学ガラスを使用することが可能であったが、さらに波長の短いKrFエキシマレーザー光(波長248nm)、ArFエキシマレーザー光(波長193nm)などになると、光学系に光学ガラスを使用するのはその透過率からいってもやや不可能である。

【0010】 このため、エキシマレーザーステッパーの光学系には石英ガラス又は蛍石(フッ化カルシウムCaF<sub>2</sub>の結晶)を使用するのが一般的となっている。しかし、蛍石と言えどもエキシマレーザーのような光子エネルギーの高い光を長時間照射すると、その透過率が低下していき、熱吸収によるレンズ自体の温度上昇が原因となって、ステッパー投影レンズの解像力が低下する。これは、レーザー照射によってたたき出された電子が、結晶中の格子欠陥、主にフッ素イオンが欠如して正に帯電している部分に捕獲され着色中心を生じるためである。このような結果に至らない性質が「耐エキシマ性」と呼ばれる。近年、この「耐エキシマ性」が蛍石に対し強く求められている。である。

【0011】 従来、蛍石は、「つば降下法(ブリッジマン法又はストックバーガー法と呼ばれる)」で製造されており、その製造装置(炉)は、「るつぼ降下法」製造装置と呼ばれる。この装置には、図4に示す1室タイプ及び図5に示す2室タイプ(米国特許第2,214,976参照)がある。

【0012】 第4図は、1室タイプの蛍石製造装置の一例を示す概略垂直断面図である。この装置(炉)は、主として、炉室(7a)を形成する炉本体(7)と炉室内に配置されたグラファイト製の側面ヒーター(5)とからなる。炉本体(7)は、一般に水冷されたステンレス製缶体からなる。缶体は二重円筒形であり、内部を水が循環できる構造のものが多い。炉本体(7)の底を貫いて、るつぼ支持棒(3)の上部が炉室(7a)に存在する。この支持棒(3)の上端に「るつぼ(1)」が取り付けられる。

【0013】 紫外ないし真空紫外域に使用される蛍石の場合、原料に天然蛍石をそのまま使うことは稀で、化学合成で作られた高純度原料を使用するのが一般的である。原料は粉末の形で使用してもよいが、高比重の關係から熔融したときの自滅りが激しいので、カレットを使用するのが一般的である。カレットは、上記の高純度原料粉末を一度熔融して得られた塊を粉碎して得られる。炉の中に原料(PbF<sub>2</sub>などの微量のフッ素化剤を添加する)を充填した「るつぼ(1)」を置き、炉内を10<sup>-3</sup>~10<sup>-4</sup>Torr程度の真空に保つ。次に炉温を蛍石の融点以上、通常1390~1450℃にまで上げ原料を熔融する。炉温の変動を極力防止するため、ヒーター(5)の出力制御は定電力制御か、又は高精度なPID制御にする。このとき、炉の中心線に沿った温度分布は、図4左側に示す通り、緩やかな山型となる。結晶成長させるときは、0.1~5mm/Hくらいの速度で「るつぼ(1)」を降下させ(場合によっては回転させながら降下させる)、「るつぼ(1)」の下部の方から結晶化させていく。融液最上端まで結晶化したところで結晶成長は終了し、そのまま炉内で結晶(インゴットと呼ぶ)が割れないよう簡単な徐冷を行う。炉温が常温まで下がったところで、インゴットを炉から取り出しが、このままでは残渣が大きいため、アニールを行って除渣する。得られた蛍石は、この後、目的の製品別に適当な大きさに加工される。なお、炉内の温度分布を調整可能にするため、図5に示す2室タイプが開発された。1室タイプでは炉の中心線に沿った温度分布は、図4左側に示す1つ山型である。それに対して、2室タイプでは、温度分布は、図5左側に示す2つ山型である。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の「るつぼ降下法」製造装置は、製造された蛍石が耐エキシマ性において十分ではないと言う問題点があった。本発明の目的は、耐エキシマ性に優れた蛍石を製造できる「るつぼ降下法」製造装置(炉)を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】そのため、本発明は、第一に、炉室を形成する炉本体及び炉室内に配置された側面ヒーターからなる、蛍石の「るつぼ降下法」製造装置において、前記炉室の下部に底部ヒーターを付加したことを特徴とする装置(請求項1の発明)を提供する。

【0010】また、第二に、炉室を形成する炉本体、該炉室を高温側炉室と低温側炉室とに沿直方向に2室に分離する断熱板、該高温側炉室内に配置された第1の側面ヒーター、及び該低温側炉室内に配置された第2の側面ヒーターからなる、蛍石の「るつぼ降下法」製造装置において、前記高温側炉室の下部に底部ヒーターを付加したことを特徴とする装置(請求項2の発明)を提供する。

## 【0011】

【作用】耐エキシマ性は、結晶の完全性を高くすれば、向上する。完全性を高くる、つまり、格子欠陥を減らすためには、まず結晶成長速度を遅くすることが必要であり、るつぼの降下速度を通常の降下速度の1/2~1/3にする。また、融液から生成する結晶と融液との界面の法線方向の温度勾配を大きくとり、界面を明瞭にしてやることが必要である。図4に示した製造装置(1室タイプ)では一義的に温度勾配は決まってしまうが、図5の製造装置のように、高温側炉室と低温側炉室が断熱板をはさんで沿直方向に2室接して置かれたような製造装置(2室タイプ)では、この温度勾配をある程度自由に設定することが可能である。しかし、図4の製造装置においても、図5の製造装置においても、炉室の下部にヒーターがないため、結晶成長中、結晶インゴットから下方への放熱が大きく、そのため結晶成長しながらインゴット内に大きな温度勾配が生じ、応力が発生する。このため、インゴット内では、発生する応力を緩和しようと多段の転位が生じ、結果として、格子欠陥が多くなって結晶の完全性が低下してしまう。従来、炉出してから、二次的にインゴットのアニールを行なうことが実行されているが、これは、あくまでマクロ的な応力を除くのが目的であり、ミクロ的に結晶の完全性を向上させるには、限界があった。

【0012】それに対して、本発明では、炉室の下部に底部ヒーターを設けてあるので、結晶成長するときインゴット内に大きな温度勾配が生ぜず、そのため内部に応力が発生しない。このことから、結晶中に結晶欠陥が少くなり、耐エキシマ性が向上する。以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限

られるものではない。

## 【0013】

## 【実施例1】・・・請求項1の発明の一例

図1は、本実施例にかかる製造装置(1室タイプ)の概略断面図である。この装置は、図4と同じく主として、炉室(7a)を形成する炉本体(7)と炉室内に配置されたグラファイト製の側面ヒーター(5)とからなる。炉本体(7)は、一般に水冷されたステンレス製缶体からなる。缶体は二重円筒形であり、内部を水が循環できる構造を有する。炉本体(7)の底を貫いて、るつぼ支持棒(3)の上部が炉室(7a)に存在する。この支持棒(3)の上端に「るつぼ(1)」が取り付けられる。炉本体(7)の内側には、熱遮断板(6)例えば、研磨されたモリブデン板が配置されており、熱損失を減らすとともに炉本体(7)を高熱から守っている。

【0014】この装置では、本発明の特徴である底部ヒーター(11)が、炉室(7a)の下部に取り付けられている。底部ヒーター(11)は当然のことながら、側面ヒーター(5)とは独立に制御される。

## 【0015】

## 【実施例2】・・・請求項2の発明の一例

図2は、本実施例にかかる製造装置(2室タイプ)の概略断面図である。この装置は、図3と同じく主として、炉室を形成する炉本体(7)、該炉室を高温側炉室(7b)と低温側炉室(7c)とに沿直方向に2室に分離する断熱板(10)、該高温側炉室内に配置された第1の側面ヒーター(5b)、及び該低温側炉室内に配置された第2の側面ヒーター(5c)からなる。炉本体(7)は一般に水冷されたステンレス製缶体からなる。缶体は二重円筒形であり、内部を水が循環できる構造を有する。炉本体(7)の底を貫いて、るつぼ支持棒(3)の上部が炉室(7b)に存在する。この支持棒(3)の上端に「るつぼ(1)」が取り付けられる。断熱板(10)は、一般にはグラファイトで作られるが、場合により、研磨したモリブデン板も断熱板として使用される。

【0016】本装置では、本発明の特徴である底部ヒーター(11)が、低温側炉室(7b)の下部に取り付けられている。底部ヒーター(11)、第1の側面ヒーター(5b)及び第2の側面ヒーター(5c)は、当然のことながら、独立に制御される。

## 【0017】

## 【実施例3】・・・請求項2の発明の別の例

図3は、本実施例にかかる製造装置(2室タイプ)の概略断面図である。本装置は、実施例2(図2)と同じであるが、高温側炉室(7b)の上部に、天端ヒーター(9)とその上に熱電対(8a)が取り付けられている点だけが相違する。

【0018】第1の側面ヒーター(5b)、第2の側面ヒーター(5c)、天端ヒーター(9)及び底部ヒーター

— (11) は、当然のことながら、それぞれ独立に制御される。原料を溝たした「るつぼ (1)」を、最初に高温側炉室 (7 b) の中にセットし、全部のヒーターに通電することにより真空中で原料を熔融する。純粋なフッ化カルシウムの融点は 1373°C であり、熱電対 (8 c) の表示温度をそれよりやや低めの 1350~1360°C になるように高温側炉室 (7 b) と低温側炉室 (7 c) の温度を調節する。融点 1373°C を高温側炉室内にもっていくのは、低温側炉室内にもっていくと融点 1373°C の等温線 (等温面) 、すなわち、結晶～融液界面の形状が下に凸になってしまふからである。通常、高温側炉室 (7 b) の温度 (熱電対 8 d の表示値) は融点より 50°C ほど高めに、低温側炉室 (7 c) の温度 (熱電対 8 e の表示値) は融点より 50~100°C ほど低めになるように調節する。このとき高温側炉室 (7 b)において、第 1 の側面ヒーター (5 b) と天端ヒーター (9) の出力バランスの最適化をはかる (実際には熱電対 (8 f, 8 a) の温度設定によりバランスの最適化を行う) ことにより、るつぼ (1) 内の結晶融液 (4) 中にわずかながら上に凸の温度分布を作ることができる。この温度分布により、萤石の単結晶化をより確実にすることができる。

【0019】そして、低温側炉室 (7 c) においては、第 2 の側面ヒーター (5 c) と底部ヒーター (11) の出力バランスの最適化をはかる (実際には熱電対 8 g, 8 b の温度設定によりバランスの最適化を行う) ことにより、図 3 左側に示すような船直方向に均一な温度勾配をつくることができる。原料熔融後、一定時間保持した後、このような温度分布をもつ炉の中で、支持棒 (3) を下げることにより、るつぼ (1) を降下させ (場合によっては回転させながら降下させる)、結晶成長させることとする。

【0020】本実施例の装置では、底部ヒーター (11) があるので、低温側炉室 (7 b) を均一な温度に保つことができ、その結果、結晶成長中にインゴット内に発生する応力を小さくでき、結晶の完全性が向上し、目的物である耐エキシマ性の優れた萤石を製造することができる。さて、本実施例においては、天端ヒーター (9) 及び底部ヒーター (11) が存在することで、さらに次のような応用も可能である。

【0021】アニールは通常 1000°C 程度の温度で、ステンレス容器内でフッ素雰囲気中か又は真空中で行うのが一般的である。しかし、耐エキシマ性の向上を目的に、結晶の完全性をより向上させるためには、さらに高温の 1200~1300°C くらいまで熱的に励起させてアニールすることが好ましい。この温度域の場合、ステンレス容器では、ステンレス自体の耐熱性の問題から、アニールが不可能である。また、結晶成長完了後、インゴットを結晶製造装置の外に出すと、その瞬間からインゴット表面に酸素が吸着したり、金属不純物が付着した

りして、次のアニール工程で、にごりを生じたり着色したりする。

【0022】このため、結晶成長完了後、そのまま結晶の製造装置内で 1200~1300°C のアニール工程に移行するのが好ましい。ところが、図 4、図 5 のごとき従来の製造装置では、炉室内の温度分布を均一にすることは不可能である。しかし、本発明の実施例 3 (図 3) のごとく、天端ヒーター (9) 及び底部ヒーター (11) を付加した製造装置であれば、結晶成長完了後、

10 第 1 の側面ヒーター (5 b)、第 2 の側面ヒーター (5 c)、天端ヒーター (9) 及び底部ヒーター (11) の出力バランスを最適化することにより、温度分布が均一な炉室内で、そのまま、1200~1300°C の高温でアニールすることができる。この高温アニールを付加した結果、萤石の耐エキシマ性は更に向上した。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、底部ヒーターを設けたことで、1 室タイプの装置では炉室の下半分を、2 室タイプの装置では低温側炉室を均一な温度に保つことができ、結晶成長中にインゴット内に発生する応力を小さくすることができる。その結果、耐エキシマ性の十分に高い萤石を製造することが可能になった。

【0024】従って、本発明の装置で製造される萤石は、エキシマレーザーステッパーの光学系を構成する素材として、極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】は、本発明の実施例 1 にかかる製造装置の概略垂直断面図である。左側に装置 (炉) の船直方向の中心線に沿った炉室温度分布を付加してある。

【図 2】は、本発明の実施例 2 にかかる製造装置の概略垂直断面図である。左側に装置 (炉) の船直方向の中心線に沿った炉室温度分布を付加してある。

【図 3】は、本発明の実施例 3 にかかる製造装置の概略垂直断面図である。左側に装置 (炉) の船直方向の中心線に沿った炉室温度分布を付加してある。

【図 4】は、従来の 1 室タイプの製造装置の概略垂直断面図である。左側に装置 (炉) の船直方向の中心線に沿った炉室温度分布を付加してある。

【図 5】は、従来の 2 室タイプの製造装置の概略垂直断面図である。左側に装置 (炉) の船直方向の中心線に沿った炉室温度分布を付加してある。

【主要部分の符号の説明】

|                       |             |
|-----------------------|-------------|
| 3 . . . . るつぼ支持棒      | 1 . . . . る |
| つぼのフタ                 |             |
| 5 . . . . 側面ヒーター      | 2 . . . . る |
| 5 b . . . 第 1 の側面ヒーター | 4 . . . . 原 |
| 料融液                   |             |
| 5 c . . . 第 2 の側面ヒーター |             |
| 50 6 . . . . 热遮断板     |             |

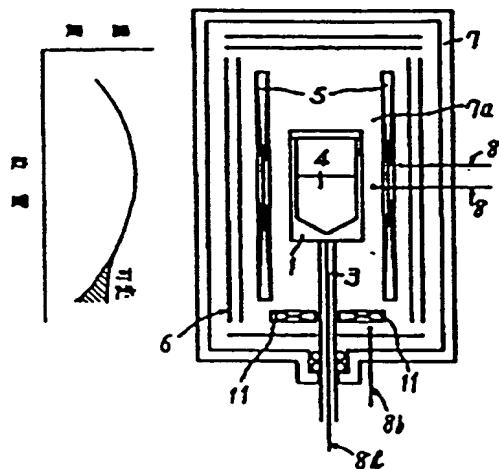
(5)

特開平4-349199

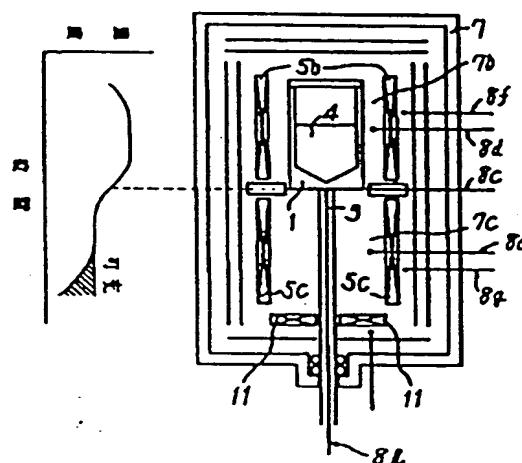
7 . . . . . 炉本体  
 7 a . . . . . 炉室  
 7 b . . . . . 高温側炉室  
 7 c . . . . . 低温側炉室  
 8 . . . . . 热電対 (温度計の一部)  
 8 a ~ 8 h . . . . . 热電対 (温度計の一部)

9 . . . . . 天端ヒーター  
 10 . . . . . 断熱板  
 11 . . . . . 底部ヒーター  
 以上

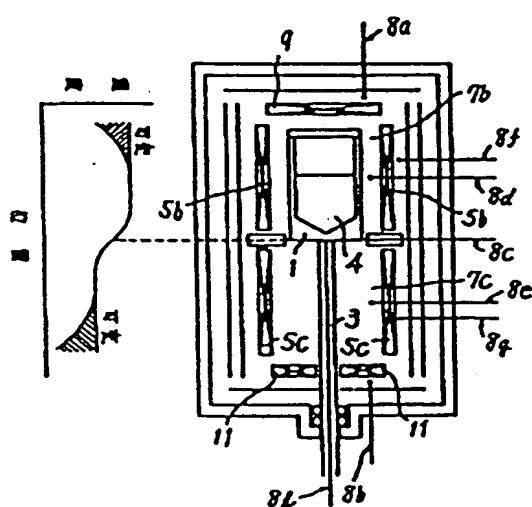
【図1】



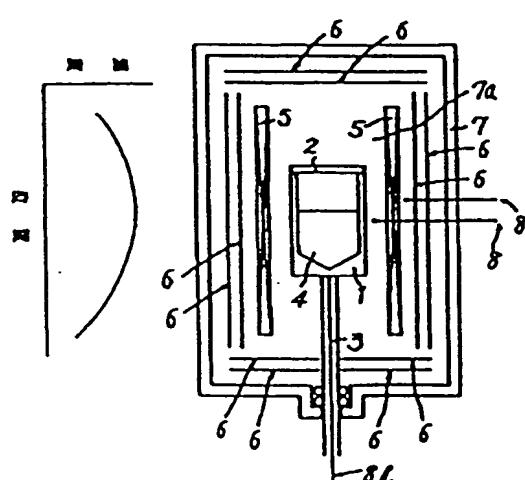
【図2】



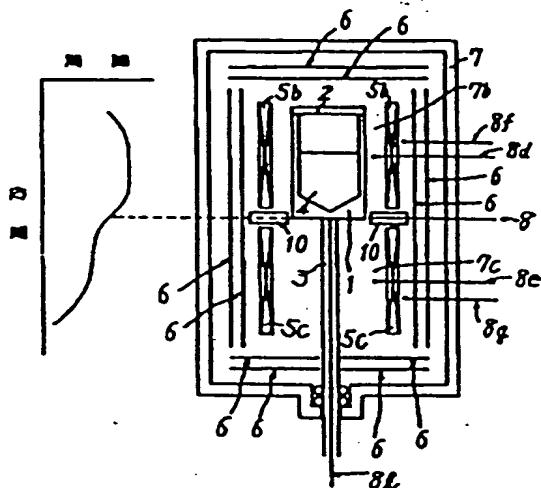
【図3】



【図4】



【図5】



【0016】本装置では、本発明の特徴である底部ヒーター(11)が、低温側炉室(7c)の下部に取り付けられている。底部ヒーター(11)、第1の側面ヒーター(5b)及び第2の側面ヒーター(5c)は、当然のことながら、独立に制御される。

【手続補正4】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】

